

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-31937
(P2001-31937A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 131/04		C 0 9 J 131/04	S 4 F 2 1 1
// B 2 9 C 65/48		B 2 9 C 65/48	4 J 0 4 0
B 2 9 K 67:00			
69:00			
B 2 9 L 9:00			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-205461

(22) 出願日 平成11年7月19日 (1999.7.19)

(71) 出願人 000111432
ハイシート工業株式会社
東京都中央区日本橋室町四丁目2番16号

(71) 出願人 000174862
三井・デュボンポリケミカル株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 境 祐司
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 三井・デュボンポリケミカル株式会社内

(74) 代理人 100083792
弁理士 羽村 行弘

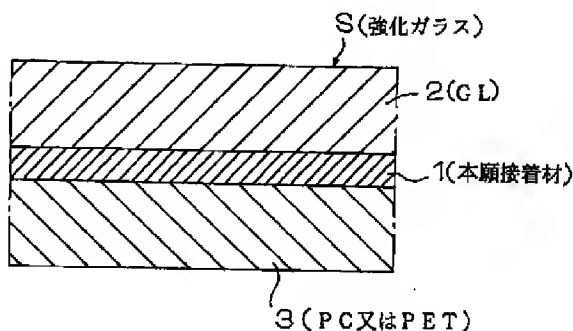
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化ガラス用接着材及びそれを用いた強化ガラスの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 少なくとも1つがプラスチック含む積層した板状単体間を高強度に、しかもプラスチックを变形させることなく接着できる強化ガラス用接着材及びそれを用いた強化ガラスの形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つがプラスチックである板状単体間に介在させ加熱硬化させることにより層間接着させる板状接着材であって、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) に有機過酸化物、架橋助剤、接着促進剤を配合した熱硬化性樹脂からなり、前記有機過酸化物の10時間半減温度が105°C以下であることを特徴とし、加熱温度が130°C以下の低温度でも、或いは、加熱温度が130~150°Cで加熱時間を10分以内に短縮しても、接着強度、透明性及び耐熱性に優れた板状の強化ガラス用接着材が得られるように構成した。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 つがプラスチックである板状単体間に介在させ加熱硬化させることにより層間接着させる板状の強化ガラス用接着材であって、エチレン-酢酸ビニル共重合体に有機過酸化物、架橋助剤、接着促進剤を配合した熱硬化性樹脂からなり、前記有機過酸化物の 10 時間半減温度が 105°C 以下であることを特徴とする強化ガラス用接着材。

【請求項 2】 前記プラスチックの板状単体が、ポリカーボネートであることを特徴とする請求項 1 に記載の強化ガラス用接着材。

【請求項 3】 前記プラスチックの板状単体が、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 1 に記載の強化ガラス用接着材。

【請求項 4】 エチレン-酢酸ビニル共重合体に架橋助剤、接着促進剤とともに配合した有機過酸化物の 10 時間半減温度が 105°C 以下である熱硬化性樹脂からなる板状物を、少なくとも 1 つがプラスチックである板状単体間に介在させて加熱硬化させることを特徴とする強化ガラスの形成方法。

【請求項 5】 前記プラスチックの板状単体が、ポリカーボネートであることを特徴とする請求項 4 に記載の強化ガラスの形成方法。

【請求項 6】 前記プラスチックの板状単体が、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 4 に記載の強化ガラスの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも 1 つがプラスチックである板状単体間に介在させ加熱硬化させることにより層間接着させる板状の強化ガラス接着材及びそれを用いた強化ガラスの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) に、有機過酸化物を配合した熱硬化性樹脂は、接着性、耐熱性、透明性が極めて良好であり、ガラス (GL) / ガラス (GL) 間の接着に広く利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記 EVA に有機過酸化物を配合した熱硬化性樹脂は、熱硬化させるときに、 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ で 10 分以上加熱する必要があったため、次のような種々の問題があった。

【0004】 即ち、①プラスチックを含む強化ガラスを形成させる場合にプラスチックが変形して商品価値をなくしてしまうという問題。②プラスチックの熱変形を防止するため硬化温度を下げるか、時間を短縮すると硬化反応が充分でなく、透明性を悪くし、接着強度も低下して使用に耐えなくなるという問題。③省エネルギーの観点から消費エネルギーの損失が大きいとの問題、等々が

生じていた。

【0005】 本発明は、上記の問題を解消するためのもので、その目的とするところは、加熱温度が 130°C 以下の低温度でも、或いは、加熱温度が $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ で加熱時間を 10 分以内に短縮しても EVA の硬化反応を生じ、少なくとも 1 つがプラスチック含む積層した板状単体間を高強度に、しかもプラスチックを変形させることなく接着できる強化ガラス用接着材及びそれを用いた強化ガラスの形成方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明に係る強化ガラス用接着材は、少なくとも 1 つがプラスチックである板状単体間に介在させ加熱硬化させることにより層間接着させる板状接着材であって、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) に有機過酸化物、架橋助剤、接着促進剤を配合した熱硬化性樹脂からなり、前記有機過酸化物の 10 時間半減温度が 105°C 以下であることを特徴とし、加熱温度が 130°C 以下の低温度でも、或いは、加熱温度が $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ で加熱時間を 10 分以内に短縮しても、接着強度、透明性及び耐熱性に優れた板状の強化ガラス用接着材が得られるように構成した。

【0007】 また、請求項 2 に記載の発明に係る積層体形成用接着材は、前記プラスチックの板状単体がポリカーボネート (PC) であることを特徴とし、積層体の構成の一部に透明度が高い PC からなる板状単体を含む場合でもこれを熱変形させることなく高強度に接着させることができるように構成した。

【0008】 さらに、請求項 3 に記載の発明に係る積層体形成用接着材は、前記プラスチックの板状単体がポリエチレンテレフタレート (PET) であることを特徴とし、積層体の構成の一部に透明度が高い PET からなる板状単体を含む場合でもこれを熱変形させることなく高強度に接着させることができるように構成した。

【0009】 さらにまた、請求項 4 に記載の発明に係る積層体形成方法は、エチレン-酢酸ビニル共重合体に架橋助剤、接着促進剤とともに配合した有機過酸化物の 10 時間半減温度が 105°C 以下である熱硬化性樹脂からなる板状物を、少なくとも 1 つがプラスチックである板状単体間に介在させて加熱硬化させることを特徴とし、加熱温度が 130°C 以下の低温度の省エネルギーでも、加熱温度が $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ で加熱時間を 10 分以内に短縮した省エネルギーにて硬化させ、しかも、積層体の 1 つに含まれているプラスチックを変形させることなく、高い接着強度、透明性及び耐熱性の積層体を効率良く形成できるように構成した。

【0010】 さらにまた、請求項 5 に記載の発明に係る積層体形成方法は、前記プラスチックが、ポリカーボネート (PC) であることを特徴とし、積層体の構成の一

部に透明度が高いPCからなる板状単体を含む場合でもこれを熱変形させることなく高強度に接着させて積層体として形成することができるように構成した。

【0011】さらにまた、請求項6に記載の発明に係る積層体形成方法は、前記プラスチックの板状単体がポリエチレンテレフタレート（PET）であることを特徴とし、積層体の構成の一部に透明度が高いPETからなる板状単体を含む場合でもこれを熱変形させることなく高強度に接着させて積層体として形成することができるように構成した。

【0012】

【発明の実施の態様】以下、この発明を添付の図面に示す実施の態様に基づいて説明する。図1は本願接着材を用いて形成した積層体の略示的拡大断面図、図2は実施例による昇温テスト結果の表を示す図、図3は比較例による昇温テスト結果の表を示す図である。

【0013】本願接着材1は、積層したGL、プラスチック等の板状単体2、3の層間に介在させて加熱硬化させて強化ガラスSを形成させるためのもので、EVAに有機過酸化物、架橋助剤、接着促進剤を配合した熱硬化性樹脂からなる。なお、板状単体として、GL以外の無機物（例；ケイカル板）、プラスチック以外の有機物（例；紙）、金属であってもよい。また、板状単体間に限らず、板状単体と接着材との間、または接着材間に板状以外のもの（例えば、網目状や不定形の物）を挟んでもよい。

【0014】勿論、前記EVAには、有機過酸化物、架橋助剤、接着促進剤のほか、耐候安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することもある。ここに添加する有機過酸化物は、10時間半減温度が105℃以下のものである。

【0015】前記板状単体2、3は、プラスチック単体のみでもよいが、図1の場合はGL単体とプラスチック単体（PC又はPET）の場合を示している。勿論、これらのPC又はPETの2種のプラスチックに限定する必要はないし、強化ガラスSは図1の如く3層の場合に限らない。

【0016】前記EVAは、酢酸ビニル含有率が13～35%、MFR（メトロフローレイト）が3～30g/10minのものが好ましい。勿論、酢酸ビニル含有率やMFRの数値の異なるEVAであってもよい。

【0017】前記架橋剤である過酸化物には、半減期10時間の分解温度が105℃以下のものを使用するが、安全性の面から最高保存温度が10℃以上のジラウロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパーオキシド、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、1, 1-ジ

(t-アミルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ジ(t-アミルパーオキシ)シクロヘキサノール、t-アミルパーオキシイソノナノエート、t-アミルパーオキシノルマルオクトエート、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノール、t-アミルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソノナノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等から少なくとも1種類を、EVA100重量部に対して過酸化物は5重量部以下添加するのが好ましい。

【0018】前記架橋助剤は、アリル基含有化合物であるトリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート等が使用でき、EVA100重量部に対して架橋補助剤は10重量部以下が好ましい。

20 【0019】前記接着促進剤は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-グリシドキシプロピルトリビトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が使用でき、EVA100重量部に対して接着促進剤は5重量部以下が好ましい。

30 【0020】前記有機過酸化物、架橋助剤、接着促進剤を配合した熱硬化性樹脂からなるEVAは使い勝手を良くするために板状（シート状、フィルム状も含む）に成形する。板状化のためには、プレス成形機、カレンダー成形機、Tダイ付押出機、丸ダイ付押出機等の公知の手段により、過酸化物の分解温度以下で成形することによって行うことができる。この場合において、板状成形物にエンボス模様を付けるとよい。即ち、成形物のブロッキング防止及び積層体形成時の脱気効果を上げるために有効だからである。

【0021】

40 【実施例1】EVA（三井・デュボンポリケミカル製V523、酢酸ビニル含有率33%、MFR15g/10min）100重量部、10時間半減温度が96℃の過酸化物1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール（DBPOTMCHと略す、吉富アトケム製ルパゾール231）1重量部、架橋助剤トリアリルイソシアヌレート（日本化成製）2重量部、シランカップリング剤3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業製KMB503）1重量部をブレンドし、Tダイ付押出機にて厚さ80μmの板状の本願接着材を作成した。このとき有機過

酸化物が分解しない温度90°C以下の温度で成形した。

【0022】上記本願接着材30cm×30cmを、厚さ2mm、縦30cm、横30cmのGL2枚と、その間に挿入した厚さ1mm、縦30cm、横30cmのPC1枚の間に挟んだサンプル（GL/EVA/PC/EVA/GL）を、オープン式真空チャンバーに入れ、室温から120°Cに昇温するとともに70cmHgに減圧した。この結果は図2に示す表の通りである。

【0023】図2の表によれば、サンプルが120°Cに昇温されるまでに12分（昇温時間）を要し、120°C（架橋温度）で15分間（架橋時間）加熱した後、オープン式真空チャンバーより取り出したサンプルの外観は、気泡や歪みがなく良好であった。架橋度の指標であるゲル分率は80%であった。これは以下の方法で測定した。

【0024】即ち、仕込み試料1gを精秤し、約100mlのキシレンに入れ、110°Cにて12時間静置し、30メッシュの金網で未溶解分を濾取し、110°Cにて10時間乾燥した。これを秤量し、下記式でゲル分率を計算した。

ゲル分率＝〔未溶解分重量／仕込み試料量〕×100（%）

【0025】また、耐熱性は図2の如く、90°Cのオープンに24時間入れた後の剥離状態を観察して評価した処、オープンから取り出したサンプルは剥離がなく良好であった。

【0026】

【実施例2】MFRが15g/10min、酢酸ビニル含有率14%のEVA（三井・デュポンポリケミカル製EV550）を使用したこと以外は、総て実施例1と同様に行った。結果は図2に示す表の通りである。

【0027】

【実施例3】MFRが6g/10min、酢酸ビニル含有率28%のEVA（三井・デュポンポリケミカル製EV260P）を使用したこと以外は、総て実施例1と同様に行った。結果は図2に示す表の通りである。

【0028】

【実施例4】MFRが30g/10min、酢酸ビニル含有率33%のEVA（三井・デュポンポリケミカル製EV150P）を使用したこと以外は、総て実施例1と同様に行った。結果は図2に示す表の通りである。

【0029】

【実施例5】実施例1のサンプル（強化ガラス）の構成をGL/EVA/PET/EVA/GLにしたこと以外は、総て実施例1と同様に行った。PETは、厚さ1mm、縦30cm、横30cmを使用した。結果は図2に示す表の通りである。

【0030】

【実施例6】実施例1の架橋温度を150°C、架橋時

間を5分としたこと以外は、総て実施例1と同様に行った。結果は図2に示す表の通りである。

【0031】

【実施例7】実施例5の架橋温度を150°C、架橋時間を5分としたこと以外は、総て実施例5と同様に行った。結果は図2に示す表の通りである。

【0032】

【比較例1】過酸化物を配合しないEVAを使用したこと以外は、総て実施例1と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0033】

【比較例2】実施例1に使用の過酸化物を10時間半減温度が120°Cである2，5-ジメチル-2，5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（DMDBPOH、吉富アトケム製ルパゾール101）に変更したこと以外は、総て実施例1と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0034】

【比較例3】実施例5に使用の過酸化物を10時間半減温度が120°Cである2，5-ジメチル-2，5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（DMDBPOH、吉富アトケム製ルパゾール101）に変更したこと以外は、総て実施例5と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0035】

【比較例4】比較例1の架橋温度を150°C、架橋時間を5分としたこと以外は、総て比較例1と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0036】

【比較例5】実施例6に使用の過酸化物を10時間半減温度が120°Cである2，5-ジメチル-2，5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（DMDBPOH、吉富アトケム製ルパゾール101）に変更したこと以外は、総て実施例6と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0037】

【比較例6】実施例5に使用の過酸化物を10時間半減温度が120°Cである2，5-ジメチル-2，5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（DMDBPOH、吉富アトケム製ルパゾール101）に変更したこと以外は、総て実施例5と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0038】

【比較例7】比較例5の架橋時間を20分としたこと以外は総て比較例5と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0039】

【比較例8】比較例3の架橋時間を20分としたこと以外は総て比較例3と同様に行った。結果は図3に示す表の通りである。

【0040】

【発明の効果】以上の如く、本発明に係る強化ガラス用接着材は、少なくとも1つがプラスチックである板状単体間に介在させ加熱硬化させることにより層間接着させる板状接着材であって、EVAに有機過氧化物、架橋助剤、接着促進剤を配合した熱硬化性樹脂からなり、前記有機過氧化物の10時間半減温度が105℃以下であることを特徴としているから、加熱温度が130℃以下、或いは、加熱温度が130～150℃で加熱時間を10分以内の省エネルギーにて強化ガラスの1つに含まれているプラスチックを変形させることなく、優れた接着強度、透明性及び耐熱性が得られるという優れた効果を奏するものである。

【0041】また、請求項2に記載の発明に係る強化ガラス用接着材は、前記プラスチックの板状単体がポリカーボネート(PC)であることを特徴としているから、強化ガラスの構成の一部に透明度が高いPCからなる板状単体を含む場合でもこれを熱変形させることなく高強度に接着させることができるという優れた効果を奏するものである。

【0042】さらに、請求項3に記載の発明に係る強化ガラス用接着材は、前記プラスチックの板状単体がポリエチレンテレフタレート(PET)であることを特徴としているから、強化ガラスの構成の一部に透明度が高いPETからなる板状単体を含む場合でもこれを熱変形させることなく高強度に接着させることができるという優れた効果を奏するものである。

【0043】さらに、請求項4に記載の発明に係る強化ガラスの形成方法は、EVAに架橋助剤、接着促進剤とともに配合した有機過氧化物の10時間半減温度が105℃以下である熱硬化性樹脂からなる板状物を、少な

*くとも1つがプラスチックである板状単体間に介在させて加熱硬化させることを特徴としているから、加熱温度が130℃以下、或いは、加熱温度が130～150℃で加熱時間を10分以内の省エネルギーにて強化ガラスの1つに含まれているプラスチックを変形させることなく硬化させ得、高い接着強度、透明性及び耐熱性の強化ガラスを効率良く形成できるという優れた効果を奏するものである。

【0044】さらに、請求項6に記載の発明に係る強化ガラスの形成方法は、前記プラスチックの板状単体がポリエチレンテレフタレート(PET)であることを特徴としているから、強化ガラスの構成の一部に透明度が高いPETからなる板状単体を含む場合でもこれを熱変形させることなく高強度に接着させて積層体として形成することができるという優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願接着材を用いて形成した強化ガラスの略示的拡大断面図である。

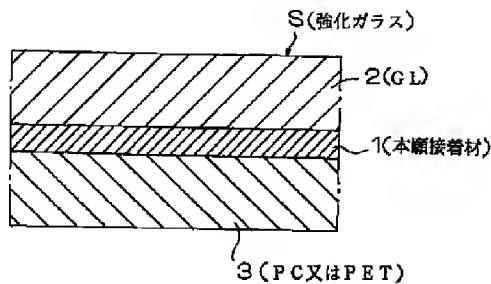
【図2】実施例による昇温テスト結果の表を示す図である。

【図3】比較例による昇温テスト結果の表を示す図である。

【符号の説明】

- 1 本願接着材
- 2 板状単体(GL)
- 3 板状単体(PC又はPET)
- S 強化ガラス
- GL ガラス
- PC ポリメタクリル酸メチル
- PET ポリエチレンテレフタレート

【図1】



【図2】

実施例 比較例	EVA		過酸化物		昇温時間 分	架橋温度 ℃	架橋時間 分	外観	ゲル分率 %	透明性	耐熱性
	MFR g/10min	VA %	種類	10減温 温度 ℃							
実施例 1 GL/EVA/PC/EVA/GL	15	98	DBPO TYCE	96	12	120	15	○	80	○	○
実施例 2 GL/EVA/PC/EVA/GL	15	14	"	"	"	"	"	○	33	○	○
実施例 3 GL/EVA/PC/EVA/GL	5	28	"	"	"	"	"	○	84	○	○
実施例 4 GL/EVA/PC/EVA/GL	30	33	"	"	"	"	"	○	80	○	○
実施例 5 GL/EVA/PET/EVA/GL	15	33	"	"	"	"	"	○	82	○	○
実施例 6 GL/EVA/PC/EVA/GL	15	33	"	"	"	150	5	○	83	○	○
実施例 7 GL/EVA/PET/EVA/GL	15	28	"	"	"	150	5	○	85	○	○

DBPO/TYCE: 1, 1- ジ (1-ブチルパーキン)-2, 8, 5-トリメチルシロキサン

【図3】

実施例 比較例 複層体の構成	EVA		過酸化物 種類	10℃ 時減速 率℃	昇温時間 分	架橋温度 ℃	架橋時間 分	外観	ゲル分率 %	透明性	耐熱性
	MFR g/10min	VA %									
比較例 1 GL/EVA/PC/EVA/GL	15	33	無添加	—	12	120	15	○	0	×	×
比較例 2 GL/EVA/PC/EVA/GL	15	〃	DVDB POE	120	〃	〃	〃	○	0	×	×
比較例 3 GL/EVA/PET/EVA/GL	15	〃	〃	〃	〃	〃	〃	○	0	×	×
比較例 4 GL/EVA/PC/EVA/GL	15	〃	無添加	—	〃	150	5	○	0	×	×
比較例 5 GL/EVA/PC/EVA/GL	6	〃	DVDB POE	120	〃	150	5	○	0	×	×
比較例 6 GL/EVA/PET/EVA/GL	15	〃	〃	〃	〃	150	5	○	0	×	×
比較例 7 GL/EVA/PC/EVA/GL	6	33	〃	〃	20	150	5	×	84	○	○
比較例 8 GL/EVA/PET/EVA/GL	15	〃	無添加	—	20	150	5	○	0	×	×

DVDBPOH:2,5-ジテトラ-2,5-ジ(テトラヒド-4H)ナフテン

フロントページの続き

(72)発明者	清水 静雄	Fターム(参考)	4F211	AA10	AA24	AA28	AA36	AB03
	東京都中央区日本橋室町四丁目2番16号			AB04	AD04	AD05	AD08	AG01
	ハイシート工業株式会社内			AG03	AH47	TA04	TC02	TD11
(72)発明者	金川 豊			TH06	TH22	TN42	TN49	TN52
	東京都中央区日本橋室町四丁目2番16号			TN56	TQ07			
	ハイシート工業株式会社内		4J040	DA051	DE031	FA062	FA102	
(72)発明者	小松崎 泉			FA202	GA03	GA08	HB41	
	東京都中央区日本橋室町四丁目2番16号			HD35	HD36	JA08	JA09	JB02
	ハイシート工業株式会社内			KA16	LA01	LA05	LA06	LA08
				LA10	MA05	MB05		